

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-60640

⑮ Int. Cl.⁴
B 32 B 15/08
// C 08 G 73/10

識別記号

NTF
101

庁内整理番号

2121-4F
A-2102-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 金属と樹脂との積層体

⑰ 特 願 昭60-200575

⑱ 出 願 昭60(1985)9月12日

⑲ 発 明 者 黒 丸 博 昭 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社内
⑲ 発 明 者 黒 沢 林 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社内
⑲ 発 明 者 萩 宏 行 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社内
⑲ 発 明 者 松 木 邦 夫 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社内
⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
⑲ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

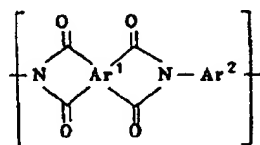
明 細 書

1. 発明の名称

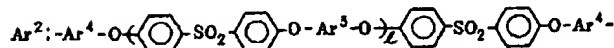
金属と樹脂との積層体

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



ただし、

ここで、Ar¹は、芳香族テトラカルボン酸の残基Ar³は、二価フェノールの残基Ar⁴は、アミノフェノールの残基

xは、0～50の間で一定の分布を有する
整数値の平均値であり、0.5～
2.0の数である

で示される熱可塑性ポリイミドと金属とからなる
ことを特徴とする積層体

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は特定の熱可塑性ポリイミド樹脂と金属とからなる積層体及びその製造方法に関する。更に詳しくは特定の熱可塑性ポリイミド樹脂と金属とが直接接合されていることを特徴とする積層体及びその製造方法に関するものである。

従来の技術

従来かかる積層体としては熱硬化性のエポキシ樹脂、フェノール樹脂にエポキシや変性フェノール系の接合層を介して金属箔を積層した物が広く実用化されている。またこれらの積層体の耐熱性を更に向上させたジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、マレイミド樹脂を樹脂層として使用し第3の接合層を介して金属箔と接合せしめた積層体も実用に供されている。また熱可塑性樹脂と金属との積層体としては「インシュレーション/サーキャット」1982年10月にポリエーテルイミド(ULTEM)と銅箔の積層体の例が報告されている。

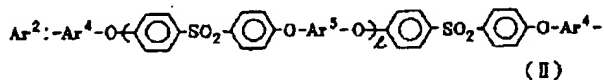
また優れた耐熱性を示すにも拘らず熱溶解性を示すポリエーテルスルホンイミドが特開昭58-9426に開示されている。

発明が解決しようとする問題点

熱硬化性樹脂（例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂）では十分な性能を発揮させる為には樹脂の硬化過程が必要とされる為、製造工程に多大な時間が必要とされる。また一般に樹脂層の誘電率が高くプリント基板等の用途を考えると使用範囲に制限を受ける。

従来のポリイミド樹脂、ソマリルフタレート樹脂、フッ素樹脂では金属との接着が充分ではないため積層化に際しては接着層を介在せしめる方法が一般的には採用される。このような場合、接着剤の耐熱性が必ずしも充分でなく高温で接着力が低下するため積層体としての耐熱温度は接着剤の耐熱温度で決ってしまい樹脂本来の耐熱性が充分に活かされない場合が多い。またある種の熱可塑性樹脂と金属との積層体が知られているが樹脂自体の耐熱性が必ずしも充分でない為に耐熱温度に

ただし、



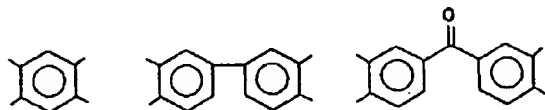
ここで、 Ar^1 は、芳香族テトラカルボン酸の残基

Ar^5 は、二価フェノールの残基

Ar^4 は、アミノフェノールの残基

z は、0～50の間で一定の分布を有する整数値の平均値であり、0.5～2.0の数である

式(1)において Ar^1 は、芳香族テトラカルボン酸の残基であるが好ましいものとしては



があげられる。

Ar^2 は一般式(II)であらわされるジアミンの残基である。式(II)においては Ar^5 は二価フェノールの残基であるが好ましいものとしては以下に示

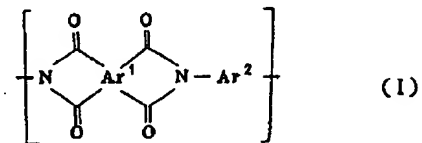
限界がある。

問題点を解決する為の手段

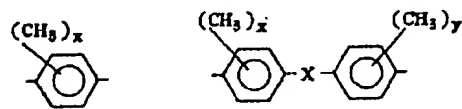
本発明者らは充分な耐熱性を有しかつ容易に製造可能な樹脂と金属との積層体を得るべく鋭意研究を行なった結果、特定の熱可塑性ポリイミドと金属とからなる積層体が接着剤を使用しないにも拘らず優れた接着強度を有するばかりでなく耐熱性が優れ高度の難燃性、良好な電気特性を有し、優れた性能を持つ積層体であることを発見し本発明に到達した。

即ち本発明は特定の熱可塑性ポリイミドと金属とが別種の接着剤を用いずに直接接着されていることを特徴とする積層体及び積層体の製造方法に關するものである。

本発明において使用する熱可塑性ポリイミド樹脂は一般式(1)であらわされる。

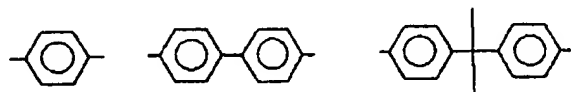


すものがあげられる。

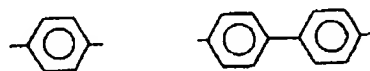


ここでXは直接結合、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、炭素数1～6のアルキレン、アルキリデン基、 x 、 y は独立に0、1、または2

Ar^3 が脂肪族基を含有しない共重合体は一収に高いガラス転移温度を示し、耐熱老化性も良好である。 Ar^5 で好ましいものとしては



であるが耐久性の面からは、



がさらに好ましい。

式(II)においては Ar^4 はアミノフェノールの残

基であるが好ましいものとしては



があげられる。パラフェニレン基の方が、メタフェニレン基よりも得られる共重合体のガラス転移温度を高くする傾向が有り好ましい。

式(1)において α は、0～50の間で一定の分布を有する整数値の平均値であり、0.5～2.0の値であるが好ましくは $1 < \alpha < 9$ である。

本発明中の特定の熱可塑性ポリイミド樹脂にポリカルボン酸エステル等の安定剤あるいは染色剤、さらにはガラス繊維その他の無機物を加えることは一向に差し支えない。

本発明に使用可能な金属は電気的接続に使用される金属から選ばれ、好ましくは金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムである。さらに好ましくは銅である。

本発明の平板状の積層体において使用される金属の厚さは $0.0001 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ 、好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ 、さらに好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ である。ケ

ープル状の積層体においては直径は $0.0001 \sim 300 \text{mm}$ 、好ましくは $0.01 \sim 100 \text{mm}$ である。

本発明における積層体の製造方法としては例えば圧縮成形の場合、温度としては $260 \sim 420^\circ\text{C}$ で好ましくは $300 \sim 390^\circ\text{C}$ で圧力 $1 \sim 1000 \text{kg/cm}^2$ で製造することができる。また押し出し成形を使用して連続的に製造することも可能である。さらに金属を張り合わせずとも化学めっき、電気めっき、スパッタリング、蒸着によっても積層体を製造することができる。

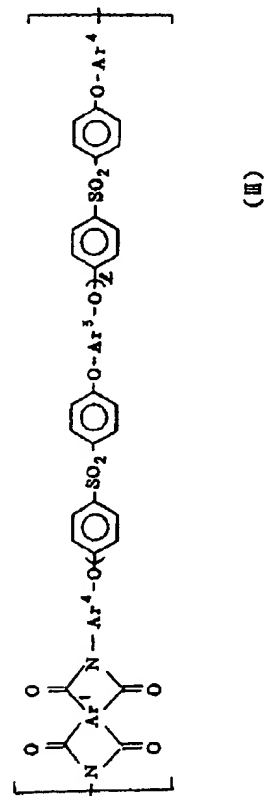
本発明の効果

本発明の積層体は従来知られている積層体よりも接着剤を使用しないため容易に製造することが可能であり、しかもその接着力は強固である。さらに耐熱性、難燃性も高く、高温での使用が可能である。このため発熱の激しい素子を使用するなど高温化に曝される電子材料に適している。

以下実施例をもって本発明の実例を示すがこれに限定されるものではない。

実施例

次式で示される特定の熱可塑性ポリイミドを使用した実施例について以下に示す。



比較例

次式で表されるユニオンカーバイト社のポリエーテルサルホン (PES) に厚さ $35\ \mu\text{m}$ の銅箔を接層した。銅箔の接層にはプレスを使用し表1に示す所定の温度、圧力で行なった。この積層体に JIS-C-6481 の方法に従ってパターンを作成した後、剥離強度の測定を行なった。結果を表1に示す。

実施例 1 ~ 5

熱可塑性ポリイミドとして(Ⅲ)式で示される構造のポリイミドでN-メチル-2-ピロリドン中、濃度 $0.5\ \text{g/dl}$ での 30°C における対数粘度が $0.45 \sim 0.49$ であるものに厚さ $35\ \mu\text{m}$ の銅箔を接層した。銅箔の接層にはプレスを使用し表1に示す所定の温度、圧力で行なった。この積層体に JIS-C-6481 の方法に従ってパターンを作成した後、剥離強度の測定を行なった。結果を表1に示す。表1から本発明の積層体がプリント配線基板に要求される剥離強度 $1.4\ \text{kg/cm}$ を充分満足していることがわかる。

実施例 6 ~ 8











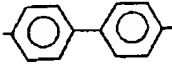

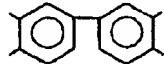









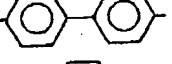




を表面無処理のままの化学めっきでは膨れ剥がれを生ずるが本発明の積層体は平滑な面を有していた。

熱可塑性ポリイミドとして(Ⅲ)式で示される構造のポリイミドでN-メチル-2-ピロリドン中、濃度 $0.5\ \text{g/dl}$ での 30°C における対数粘度が $0.42 \sim 0.44$ であるものに押出し機を使用しガラス短繊維20重量部を 360°C で混練りした後、実施例1~5と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。表1から本発明の積層体がプリント配線基板に要求される剥離強度 $1.4\ \text{kg/cm}$ を充分満足していることがわかる。

実施例 9

熱可塑性ポリイミドとして(Ⅲ)式で示される構造のポリイミドでN-メチル-2-ピロリドン中、濃度 $0.5\ \text{g/dl}$ での 30°C における対数粘度が 0.44 であるものに押出し機を使用しガラス短繊維20重量部を 360°C で混練りした後、ノズル温度 360°C 、前部温度 370°C 、後部温度 350°C に設定された射出成形機により $100 \times 100\ \text{mm}$ の平板に成形した。この平板上に化学めっきにより銅を析出させ JIS-C-6481 に記載の方法により剥離強度を測定した結果を表1に示す。通常高分子材料

表 1

実施例	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	ℓ	プレス温度 ℃	プレス圧力 kg/cm	剥離強度 kg/cm	ハンダ耐熱性 ℃/sec
1				3.05	320	150	1.8	260/120<
2				3.05	380	100	2.2	260/120<
3				2.5	340	150	2.0	260/100<
4				4.1	360	100	2.0	290/120<
5				2.9	310	100	1.7	260/100<
6				3.05	340	200	1.5	280/120<
7				3.05	380	100	1.7	280/120<
8				4.05	380	100	1.8	290/120<
9				3.05	—	—	0.5	—
比較例	—	—	—	—	330	200	0.9	260/10 <